# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-001666

(43) Date of publication of application: 06.01.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/64 C09K 11/08 H01J 11/02 H01J 17/04

(21)Application number: 08-152343

(71)Applicant: KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing:

13.06.1996

(72)Inventor: HISAMUNE TAKAYUKI

NABE MASAKAZU

# (54) ALUMINATE SALT FLUORESCENT SUBSTANCE, ITS PRODUCTION AND VACUUM UI TRAVIOLET LIGHT-EXCITING LIGHT-EMITTING ELEMENT

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a manganese-added and activated aluminate salt fluorescent substance emitting green light in high brightness on a vacuum UV light exception treatment and useful as the fluorescent light film of a vacuum UV light-exciting element having high brightness by adding manganese to an alkaline earth metal aluminate salt having a specific composition and subsequently activating the mixture.

SOLUTION: This aluminate salt fluorescent substance is expressed by the composition formula: (1-a)(bMO.6Al2O3).(MMg1-cMncAl10O17) [M is Ba, Sr; (a), (b), (c) are 0.05-1.0, 0.64-0.86, and 0.05-1.0, respectively, and  $0.05 \le [(a) \times (c)] \le 0.3$ ]. The aluminate salt fluorescent substance is obtained e.g. by weighing an M oxide or an M compound capable of being changed into the M oxide at high temperature, aluminum trioxide or an Al compound capable of being changed into the aluminum trioxide at high temperature, a magnesium oxide or a Mg compound capable of being changed into the magnesium oxide at high temperature, and a manganese oxide or a Mn compound capable of being changing into the Mn oxide at high temperature in a prescribed stoichiometric ratio, mixing the components, adding a flux comprising a fluoride such as barium fluoride to the mixture maximally in an amount of 0.1 mole per mole of the fluorescent substance, and subsequently sintering the mixture at 1200-1600° C.

# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

24.01.2006

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2006-03298

of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's 23.02.2006

decision of rejection

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-1666

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ				;	技術表示	:箇所
C09K	11/64	CPM		C09K	11/64		CPM			
	11/08			11/08			В			
H 0 1 J	11/02			H01J	11/02			В		
	17/04				17/04	7/04				
				審查請求	求 未離	浆	請求項の数3	OL	(全 8	頁)
(21)出願番号 特願平8-152343			(71)出願/	(71)出顧人 390019976						
			化成オプトニクス株式会社							
(22)出顧日		平成8年(1996)6月13日			東京	都港	区芝公園一丁	月8番	2号	
				(72)発明和	<b>針</b> 久宗	孝	之			
					神奈	川県	小田原市成田	1060番	他 化成	オプ
					トニ	クス	株式会社内			
				(72)発明和	が かんこう おいまい おいまい おいまい おいまい おいまい おいし おいし おいし おいし おいし おいし かいし かいし かいし かいし かいし かいし かいし かいし かいし か	Œ	和			
					神奈	川県	小田原市成田	1060番	也 化成	オブ
					トニ	クス	株式会社内			
				(74)代理/	人 弁理	土	内田 明 (	外2名)	)	

# (54) 【発明の名称】 アルミン酸塩蛍光体、その製造方法及び真空紫外線励起発光素子

# (57) 【要約】

【課題】 真空紫外線励起用の輝度を向上させた蛍光体 及びその製造方法、並びに高輝度の真空紫外線励起発光 素子を提供しようとするものである。

【解決手段】 下記組成式で表されるマンガン付活アル ミン酸塩蛍光体及びその製造方法、並びに、真空紫外線 励起発光素子である。

 $(1-a) (bM0 \cdot 6A1_20 \ 3) \cdot a (MMg_{1-C}Mn_{C} \ Al_{10}0_{17})$ (但し、M はBa,Sr のうちの少なくとも1種であり、a, b, c はそれぞれ0.05≤a≤1.0 、0.64≤b ≤0.86、0.05 ≦c ≤1.0 及び0.05≦ a×c ≤0.3 なる条件を満たす数

である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組成式で表されるマンガン付活アルミン酸塩蛍光体。

(1-a) (bMO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) · a (MMg<sub>1-C</sub>Mn<sub>C</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)

(但し、MはB a, S r のうちの少なくとも1種であり、a、b及びc はそれぞれ0. 0  $5 \le a \le 1$ . 0、0. 6  $4 \le b \le 0$ . 8 6、0. 0  $5 \le c \le 1$ . 0 及び0. 0  $5 \le a \times c \le 0$ . 3 なる条件を満たす数である)【請求項2】 請求項1記載のマンガン付活アルミン酸塩光体を蛍光膜として有することを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【請求項3】 M元素の酸化物又は高温で容易にM元素の酸化物に変わり得るM元素の化合物、 $A1_2O_3$  又は高温で容易にA1元素の酸化物に変わり得るA1の化合物、MgO又は高温で容易にMg元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物、及び、 $MnO_2$  又は高温で容易にMn元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物からなる蛍光体原料化合物を化学量論的に下記組成式の割合になるように混合し、次いで該混合物に蛍光体1モル当 20 たり最大量0. 1 モルのフッ化物をフラックスとして添加し、 $1200\sim1600$  で焼成することを特徴とするマンガン付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

(1-a) (bMO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) · a (MMg<sub>1-C</sub> Mn<sub>C</sub> Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であり、a、b及びcはそれぞれ0.05 $\leq$ a $\leq$ 1.0、0.64 $\leq$ b $\leq$ 0.86、0.05 $\leq$ c $\leq$ 1.0及び0.05 $\leq$ a $\times$ c $\leq$ 0.3なる条件を満たす数である)【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、真空紫外線励起によって高効率の緑色に発光するマンガン付活アルミン酸塩蛍光体及びその製造方法、並びに、この蛍光体を蛍光膜として用いた真空紫外線励起によって緑色に発光する真空紫外線励起発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、希ガス放電によって放射される真空紫外線によって蛍光体を励起し、発光させる真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われている。その1例 40 がプラズマデイスプレイパネル(以下「PDP」という。)である。PDPは狭い放電空間(以下「セル」という)をマトリックス状に配置したものである。各セルには電極が設けられ、セルの内側に蛍光体が塗布され、各セル内にはXe,Xe-Ne等の希ガスが封入されている。電極から電気エネルギーを印加すると、セル内に 希ガス放電が起こり、真空紫外線が放射されてセル内に 塗布された蛍光体が励起され、可視光を発する。このセルを配列することによって、各セルからの発光により画像が表示される。赤、青、緑に発光する蛍光体が塗布さ 50

2

れたセルをマトリックス状に配列することにより、フルカラーの表示を行うことができる。これがフルカラーPDPである。

【0003】フルカラーPDPは、赤色蛍光体として (Y, Gd) BO3 : Eu、緑色蛍光体として Z n2 S i O4 : Mn、青色蛍光体として BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu等を使用して実用化されている(日経マイクロデバイス誌別冊、「フラットパネル・デイスプレイ」 1994年、日経BP社発行参照)。また、真空紫外線励起用の緑色蛍光体は、上記の Z n2 SiO4 : Mnの他に BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>: MnやBaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Mn等のMn付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体が高効率に発光するものとして知られている(例えば、蛍光体同学会編「蛍光体ハンドブック」 p. 330~335、オーム社発行参照)。

【0004】さらに、特開昭52-143987号公報には、 $Ba_{0.9}$   $Mn_{0.16}$ Al $_2$  O $_3$ や $Ba_{0.3}$   $Mg_{0.6}$   $Mn_{0.1}$  · 8 Al $_2$  O $_3$  を使用した真空紫外線励起発光素子が記載されている。しかしながら、フルカラーPD Pの特性向上のため、これに用いる蛍光体の発光効率等の特性をより一層向上させることが望まれている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、真空紫外線励起用の輝度を向上させた蛍光体及びその製造方法、並びに高輝度の真空紫外線励起発光素子を提供しようとするものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来から知られているアルカリ土類アルミン酸塩の組成とこれに母体とする結晶にマンガンを付活した蛍光体の真空紫外線励起下での発光輝度ついて詳細に検討した結果、従来から知られているアルミン酸塩は、下記組成式MMg1-cMncAl10O17 なる組成のアルミン酸塩と、下記組成式 bMO・6Al2O3 なる組成のアルミン酸塩(但し、いづれもMはBa,Srのうちの少なくとも1種を表す)との固溶体からなり、この両者の固溶比がある範囲内にある、特定組成のアルカリ土類アルミン酸塩母体にマンガン(Mn)を付活したときに限り、その蛍光体は、真空紫外線励起下で特に高輝度の発光を示し、これを蛍光膜として用いた真空紫外線励起発光素子は高効率の発光を示し、上記課題の解決を可能にした。【0007】即ち、本発明は以下の構成からなる。

(1) 下記組成式で表されるマンガン付活アルミン酸塩蛍 光体。

(1-a) (bMO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) · a (MMg<sub>1-C</sub>Mn<sub>C</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であり、a、b及びcはそれぞれ0.05 $\le$ a $\le$ 1.0、0.64 $\le$ b $\le$ 0.86、0.05 $\le$ c $\le$ 1.0及び0.05 $\le$ a $\times$ c $\le$ 0.3なる条件を満たす数である)

(3)

3

【0008】(2)上記組成式において、b値が0.82 であることを特徴とする上記(1)記載のマンガン付活ア ルミン酸塩蛍光体。

(3) 上記(1) 又は(2) 記載のマンガン付活アルミン酸塩 蛍光体を蛍光膜として有することを特徴とする真空紫外 線励起発光素子。

【0009】(4) M元素の酸化物又は高温で容易にM元素の酸化物に変わり得るM元素の化合物、 $A1_2O_3$ 又は高温で容易にA1元素の酸化物に変わり得るA1の化合物、MgO又は高温で容易にMg元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物、 $MnO_2$  又は高温で容易にMn元素の酸化物に変わり得るMg元素の化合物からなる蛍光体原料化合物を化学量論的に下記組成式の割合になるように混合し、次いで該混合物に蛍光体1モル当たり最大量0.1モルのフッ化物をフラックスとして添加し、1200~1600℃で焼成することを特徴とするマンガン付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法。

(1-a) (bMO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) · a (MMg<sub>1-C</sub>Mn<sub>C</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)

(但し、MはBa, Sr のうちの少なくとも 1 種であり、a、b及び c はそれぞれ 0.  $0.5 \le a \le 1$ . 0、 $0.64 \le b \le 0.86$ 、 $0.05 \le c \le 1.0$  及び $0.05 \le a \times c \le 0.3$  なる条件を満たす数である) 【0.010】 ここで a 値は、本発明の蛍光体中の(MM  $g_{1-C}$   $Mn_{C}$   $A1_{10}O_{17}$ )と(b  $MO \cdot 6$   $A1_{2}O_{3}$ )との固溶比を規定し、a 値は、0 から 1 まで変化させることが可能であるが、後述するように、c 値を 0.05 以上に調整することにより、高輝度の蛍光体を得ることができる。

【 $0\ 0\ 1\ 1$ 】また、b値は、 $0\ .\ 6\ 4$ から $0\ .\ 8\ 6$ の範 囲に変化させても高輝度の蛍光体を得ることができる。 発光輝度の点では、特に $0\ .\ 7\ 5 \le b \le 0\ .\ 8\ 4$ の範囲 とするのがより好ましい。

【0012】そして、c値は、組成式( $MMg_{1-C}$  Mn C  $A1_{10}O_{17}$ )中のMn 濃度を規定するが、Mn 濃度は 蛍光体全体に占めるMn 濃度( $a\times c$ )で規定される。この値( $a\times c$ )が0.05 未満では、付活剤濃度が低すぎて得られる蛍光体の発光輝度が低く、0.3 を超えると、濃度消光を起こして輝度が低くなってしまうので、 $0.05 \le (a\times c) \le 0.3$  の範囲で調整するの 40 がよく、特に、 $0.1 \le (a\times c) \le 0.2$  の範囲で調\*

B a C O 3 A I 2 O 3 M n C O 3 A I F 3

上記原料を混合し、坩堝に充填し、さらに黒鉛の塊を入れた坩堝を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で最高温度1450℃で昇降温時間を含め28時間かけて1次焼成した。次いで、焼成粉を分散、洗浄、乾燥、篩の処理を行い、0.95(0.82BaO 50

\*整するのがより好ましい。

【0013】本発明のMn付活アルカリ土類アルミン酸塩光体は、次のようにして合成することができる。蛍光体原料として、M元素(M元素はBa及び/又はSr)の酸化物、又はM元素の水酸化物、炭酸塩等の高温で容易に酸化物にかわり得るM元素の化合物と、酸化アルミニウム、又はアルミニウムの水酸化物、硝酸塩、硫酸塩等の高温で容易に酸化物にかわり得るアルミニウム化合物と、酸化マグネシウムの水酸化物、炭酸塩等の高温で容易に酸化物にかわり得るマグネシウム化合物と、さらに、酸化マンガン、又はマンガンの炭酸塩、ハロゲン化物等高温で容易に酸化物にかわり得るマンガンの化合物を化学量論的に、下記組成式の割合になるように秤取し、これらを十分に混合する。(1-a)(bMO・6Al2O3)・a(MMg1-C

(1-a) (bMO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ·a (MMg<sub>1-C</sub>Mn<sub>C</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>)

(但し、MはBa, Srのうちの少なくとも1種であ り、a、b及びcはそれぞれ0.05 $\leq$ a $\leq$ 1.0、  $0.64 \le b \le 0.86$ 、 $0.05 \le c \le 1.0$ 及び 20 0.05≦a×c≦0.3なる条件を満たす数である) 【0014】次いで、この混合物にフッ化バリウム、フ ッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物か らなるフラックスを配合し、原料混合物を十分に混合す る。フラックスの添加量は蛍光体1モル当たり最大量 0.1モル、好ましくは0.002~0.030モルの 範囲で添加し、耐熱性の坩堝に充填し、窒素雰囲気又は 窒素水素等の還元性雰囲気で、1200~1600℃で 2~40時間かけて1回以上焼成する。複数回焼成する 場合は、その都度、還元性雰囲気で焼成しても良い。こ の焼成物を分散、水洗、乾燥、篩分けし、本発明の緑色 発光のMn付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を得る ことができる。

【0015】上記方法で製造した、Mn付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を、従来から行われているように、PDPのセルに厚膜印刷等で塗布し、ベーキング後、希ガスを数百Torr封入して、本発明の真空紫外線励起発光素子を製造することができる。

[0016]

【実施例】

〔実施例1〕

0. 8 2 9 mol 5. 9 5 mol 0. 0 5 mol 0. 0 1 mol

・ $6\,A\,I_{\,2}\,O_{\,3}$ )・0.  $0\,5$ ( $B\,a\,M\,n\,A\,I_{\,10}O_{\,17}$ )なる組成式で表される $2\,m\,o\,M\,n\,$ 付活緑色発光バリウムアルミン酸塩蛍光体を得た。

【0017】得られた蛍光体は、自作のデマウンタブル 簡易型真空紫外光源を用いて147nm の真空紫外線を

(4)

照射し、発光輝度及び発光色を測定した。この蛍光体の 相対発光輝度は、従来のBaAl12〇19:Mn蛍光体 (比較例1) の輝度を100%としたときに108%で

あった。また、発光色は、CIE標色系色度座標の色度\*

ВаСОз A 1 2 O 3

MnCO3

AlFa

上記原料を実施例1と同様に処理して、BaAl 12O<sub>19</sub>: Mn 蛍光体を得た。得られた蛍光体の発光輝度 10 及び発光色を実施例1と同様に測定し、この発光輝度を 100%とした。なお発光色はx=0.179、y= 0. 732であった。

【0019】〔実施例2~4、比較例2、3〕蛍光体原 料を表1に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用 いた以外は、実施例1と同様に処理し、表2に示した組 成の実施例2~4の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相 対発光輝度及び発光色は、表2に示す通りである。

[0020]

【表1】

	BaCOs (mol)	MgCO <sub>3</sub> (mol)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	MnO <sub>2</sub> (mol)	AlF <sub>2</sub> (mol)
実施例1	0. 829	0	5. 95	0.05	0. 01
実施例2	0. 842	0	5, 88	0.12	0.01
実施例3	0. 856	0	5. 80	0. 20	0.01
実施例 4	0.874	0	5. 70	0.30	0.01
比較例1	1.000	0	6.00	0. 12	0. 01
比較例2	0.892	0	5. 60	0. 40	0. 01
比較例3	0. 822	0	5. 99	0. 01	0.01

	組成式(1-a)	(bBaO · 6Alz(	)s)a(BaMgı-c)	Anc Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub> )	発 光 特 性		
	a値	b値	c値	ac値	x値	у値	輝度(X)
実施例1	0.05	0. 82	1.00	0.05	0. 169	0. 774	108
実施例 2	0. 12	0. 82	1. 00	0. 12	0. 173	0. 746	113
	0. 20	0. 82	1. 00	0. 20	0. 185	0. 738	111
実施例 4	0. 30	0. 82	1.00	0.30	0. 194	0. 734	104
<b>上較例</b> 1	0. 12	0. 98	1. 00	0.12	0.179	0. 732	100
<b>比較例</b> 2	0. 40	0. 82	1.00	0.40	0. 199	0. 731	101
比較例3	0.01	0, 82	1.00	0.01	0. 168	0. 731	72

20

【0022】表2から分かるように、実施例2~4、比 較例2, 3の蛍光体は、各蛍光体の組成中のり値を0. 82、c値を1.00にし、元素MをBaとし、a値を 変化させることにより、Mn濃度(a×c)を変化させ たものである。図1は、実施例2~4及び比較例2、3 の蛍光体のMn濃度(a×c)に対し、相対発光輝度を プロットしたものである。この図から明らかなように、

Mn濃度 (a×c) は0.05≦a×c≦0.3の範囲 で高輝度であることが分かる。

【0023】〔実施例5~17〕蛍光体原料を表3に示 す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、 実施例1と同様に処理し、表4に示した組成の実施例5 ~17の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度 50 及び発光色は、表4に示す通りである。表4から分かる

\*点(x, y)値で表示し、x=0.169、y=0.7 44であった。

【0018】〔比較例1〕

1. 0 mo l 6.0 mo l

0.12 mo l

0.01 mo l

[0021]

【表2】

8

(5)

7

ように、実施例  $5\sim1$  7 の蛍光体は、元素Mは全てB a であり、b値を0. 8 2、M n 濃度( $a\times c$ )を0. 1 2に固定したときに各蛍光体組成中の(B a M  $g_{1-c}$  M  $n_c$  A  $l_{10}O_{17}$ )成分の占める割合(a値)を変化させることができる全範囲0.  $12\sim1$ . 0 (このときの c 値は1.  $0\sim0$ . 12 の範囲で変化する。)において高い輝度を示していることが分かる。

## [0024]

## 【表3】

	BaCO <sub>a</sub> (mol)	MgCO <sub>3</sub> (mol)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	MinO₂ (mol)	AlPs (mol)
実施例2	0.842	0	5. 880	0. 12	0. 01
実施例 5	0. 844	0. 013	5. 867	0, 12	0. 01
実施例 6	0. 847	0. 030	5. 850	0. 20	0. 01
実施例7	0. 856	0.080	5. 800	0. 12	0.01
実施例8	0. 874	0. 180	5, 700	0.12	0. 01
実施例 9	0. 964	0.680	5. 200	0.12	0.01
実施例10	0. 974	0, 737	5. 413	0. 12	0. 01
実施例11	0.980	0.769	5, 111	0. 12	0. 01
実施例12	0. 986	0. 803	5. 077	0. 12	0. 01
実施例13	0. 986	0. 803	5. 077	0.12	0. 01
実施例14	0. 989	0. 821	5. 059	0. 12	0.01
実施例15	0. 993	0. 840	5. 040	0. 12	0.01
実施例16	0.996	0.860	5, 020	0. 12	0. 01
実施例17	1.000	0. 880	5.000	0. 12	0. 01

【0025】 【表4】

(6)

9

1	0	
		-

	組成式(1-a)	(bBa0 • 6A1 <sub>2</sub> 0	)a(BaMgı-cM	n. Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub> )	発	光特	性
	a <b>値</b>	b <b>値</b>	c値	ac値	x值	у值	輝度(%)
実施例 2	0. 120	0. 820	1.000	0. 12	0. 173	0. 746	113
実施例 5	0. 133	0.820	0. 900	0. 12	0.174	0. 745	114
実施例 6	0. 150	0. 820	0.800	0. 12	0.174	0.746	111
実施例 7	0. 200	0. 820	0.600	0.12	0. 175	0. 746	114
実施例8	0. 300	0, 820	0.400	0. 12	0. 175	0.745	110
実施例 9	0. 800	0. 820	0. 150	0. 12	0. 155	0.754	108
実施例10	0. 857	0. 820	0. 140	0. 12	0. 153	0. 753	113
実施例11	0. 889	0. 820	0. 135	0. 12	0. 150	0. 754	108
実施例12	0. 923	0. 820	0. 130	0. 12	0. 146	0.756	111
実施例13	0. 923	0. 820	0.130	0. 12	0. 148	0.756	110
実施例14	0. 941	0. 820	0. 128	0.12	0. 145	0.756	108
実施例15	0. 960	0. 820	0. 125	0. 12	0. 143	0. 757	108
実施例16	0. 980	0. 820	0. 123	0. 12	0. 141	0. 759	112
実施例17	1. 000	_	0. 120	0. 12	0. 144	0. 763	104

【0026】〔実施例18~21〕蛍光体原料を表5に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、実施例1と同様に処理し、表6に示した組成の実施例18~21の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度及び発光色は、比較例1と共に表6に示した。

[0027]

## 【表5】

	BaCO <sub>2</sub> (mol)	MgCOs (mol)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	MnO <sub>2</sub> (mol)	AlFs (mol)
実施例18	0,700	_	6.00	0. 12	0. 01
実施例19	0. 740	_	6. 00	0.12	0.01
実施例20	0.800	_	6. 00	0.12	0. 01
実施例21	0.877	_	5.88	0. 12	0. 01
比較例 1	0. 874		6.00	0. 12	0. 01

【0028】 【表6】

	組成式(1-a)	(bBaO • 6A1 <sub>2</sub> 0	発光 特性				
	a値	b <b>値</b>	c値	ac値	x値	y值	輝度(%)
実施例18	0. 1176	0. 6440	1.00	0.1176	0. 178	0. 742	112
実施例19	0. 1176	0. 6889	1. 00	0. 1176	0. 177	0. 742	112
実施例20	0. 1176	0. 7556	1. 00	0.1176	0. 176	0. 743	113
実施例21	0. 1200	0.8600	1.00	0.1200	0. 176	0.743	113
<b>比較例</b> 1	0. 1176	0. 9778	1.00	0. 1176	0. 179	0. 732	100

【0029】表6から分かるように、実施例18 $\sim$ 21 たものであり、0. 64 $\leq$ b $\leq$ 0. 86の範囲においの蛍光体は、元素Mは全てBaであり、B位を変化させ B0 て、比較例B1の蛍光体に比べて特に高い発光輝度を示し

(7)

11

ていることが分かる。但し、実施例18, 19の蛍光体は、X線回折により $A1_2O_3$  が含まれていることが確認された。

【0030】〔実施例22~25〕蛍光体原料を表7に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、実施例1と同様に処理し、表8に示した組成の実施例22~25の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度及び発光色は表8に示した。実施例22~25の蛍光体は、c値が1でなくMn濃度(a×c)を変化させたものである。これらの蛍光体は、表8から分かるよりに、比較例1(従来の蛍光体)に比べていずれも高い発光輝度を示していることが分かる。

\*【0031】 【表7】

	HaCO: (mol)	MgCO: (mol)	A1203 (mol)	MnO <sub>2</sub> (mol)	AlFa (mol)
実施例22	0. 9862	0. 8531	5. 0769	0. 07	0.01
実施例23	0. 9862	0. 7531	5. 0769	0. 17	0. 01
実施例24	0. 9862	0. 7031	5. 0769	0. 22	0. 01
実施例25	0, 9862	0. 6531	5. 0769	0. 27	0. 01

12

[0032]

【表8】

	組成(1-a)(b	BaO-6A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	発 光 特 性				
	a Mai	b <b>値</b>	c値	a c 值	x値	y值	輝度(%)
実施例22	0. 9231	0. 8200	0. 0758	0.07	0.145	0. 755	107
実施例23	0. 9231	0. 8200	0. 1842	0.17	0.150	0. 755	112
実施例24	0. 9231	0. 8200	0. 2383	0. 22	0. 150	0.755	109
実施例25	0. 9231	0. 8200	0. 2925	0. 27	0. 152	0. 754	108

【0033】〔実施例26~28〕蛍光体原料を表9に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、実施例1と同様に処理し、表10に示した組成の実施例26~28の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度及び発光色は表10に示した。実施例26~28の蛍光体は、c値が1で、Mgを含有しないものであり、元素Mとして配合したBaの一部をSrに置換したものである。これらの蛍光体も、表10から明らかなように、比較例1(従来の蛍光体)に比べていずれも高い発光輝度を示していることが分かる。

※【表9】

	BaCO <sub>s</sub> (mol)	SrCO <sub>8</sub> (mol)	Al <sub>2</sub> 0 <sub>2</sub> (mol)	ManO <sub>2</sub> (mol)	AlF <sub>s</sub> (mol)
実施例26	0. 7216	0.06	5. 88	0. 12	0. 06
実施例27	0. 7216	0. 12	5. 88	0. 12	0. 01
実施例28	0.6616	0. 18	5.88	0. 12	0. 01

[0035]

【表10】

[0034]

**※** 

実施例比較例	組成(1-a	) (bBaO•6Al 2	03) • a (MM)	31-cMncAlı	0017)	発 光 特 性			
	a値	b値	c値	ac値	Sr/Sr+Ba	x値	y値	輝度(%)	
実施例26	0. 12	0. 8200	1.0000	0. 12	0.017	0. 174	0. 746	116	
実施例27	0. 12	0. 8200	1.0000	0. 12	0. 143	0. 177	0.744	118	
実施例28	0.12	0. 8200	1.0000	0. 12	0. 214	0. 179	0. 742	112	

【0036】〔実施例29~33〕蛍光体原料を表11に示す原料化合物及び配合量(モル表示)で用いた以外は、実施例1と同様に処理し、表12に示した組成の実施例29~33の蛍光体を得た。得られた蛍光体の相対発光輝度及び発光色は表12に示した。実施例29~33の蛍光体は、Mn濃度(a×c)を0.12に固定し、元素Mとして配合したBaの一部をSrに置換したものである。これらの蛍光体も、表12から明らかなように、比較例1(従来の蛍光体)に比べていずれも高い発光輝度を示していることが分かる。

[0037]

【表11】

	BaCOs (mol)	MgCO; (mol)	SrCO: (mol)	A1208 (mol)	MnOz (mol)	AlF: (mol)
実施例29	0. 7362	0. 8031	0. 25	5. 0769	0. 12	0.01
実施例30	0. 4862	0. 8031	0.50	5. 0769	0. 12	0. 01
実施例31	_	0. 8031	0. 986	5. 0769	0. 12	0.01
実施例32	0. 5000	0.8800	0.50	5. 0000	0.12	0.01
実施例33	0. 2362	0. 8031	0.75	5. 0769	0. 12	0.01

[0038]

50 【表12】

13 14 発光特性 組成(1-a)(bBaO・6Al2O3)・a(MMg1-cMncAl10O17) 輝度(X) ас Sr/Sr+Ba x値 y値 С 0.2535 0.757 116 0.12 0.150 実施例29 0.9231 0.82 0. 13 0.758 117 0.5070 0.152 0.12 実施例30 0.9231 0.82 0.13 0.765 112 1,000 0.150 0.12 0.9231 0.82 0.13 実施例31 0.12 0.5000 0. 149 0.764 109 0.12 **実施例32** 1.0000 0.759 118 0.82 0.13 0.12 0.7605 0. 153 実施例33 0.9231

#### [0039]

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、真空紫外線の励起によって高輝度の緑色発光する 蛍光体を提供することができ、高輝度の真空紫外線励起 発光素子の提供を可能にするものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミン酸塩蛍光体における、付活剤のMn濃度(a×c)と、真空紫外線励起による発光輝度の相関を示したグラフである。

【図1】

